

## ダイヤモンドの高速反応性 エッチングとフィールド エミッタ陰極としてのポー ラスダイヤモンドの作製

佐友電気工業  
塩見 弘

### 1. はじめに

ダイヤモンドはその優れた熱的・機械的特性を生かしてヒートシンク、工具などに用いられている。さらにダイヤモンドは優れた電氣的・工学的特性を有しているため、これまで多くの半導体デバイスの研究がなされてきた<sup>1)</sup>。また、最近ではダイヤモンドが負の電子親和力 (Negative Electron Affinity : NEA) をもつことで<sup>2)</sup>、そのフィールドエミッタ陰極としての可能性の探求が活発である<sup>3)</sup>。

半導体デバイス、あるいはフィールドエミッタデバイスのいずれに関しても、その作製には微細加工技術が必須となる。これまでにイオンビームエッチング<sup>4)</sup>、Reactive Ion Etching (RIE)<sup>5)</sup> および Electron Cyclotron Resonance (ECR) エッチング<sup>6)</sup> が報告されているが、表面平坦性を維持した高速エッチングに関しては、エッチレートの最高1 $\mu\text{m/h}$ 程度で不十分な結果である。また、効率的なフィ

ールドエミッションを得るためには、ナノメートルスケールの微細加工が必要であるが、これに答える加工技術も報告されていない。

本稿では、 $\text{CF}_4$ と $\text{O}_2$ を用いたダイヤモンドのRIEについて、ガス組成と表面平坦性について報告する。また、ポーラスダイヤモンドという新しいナノメートルスケールの微細構造をもったダイヤモンドの作製に成功したので、そのフィールドエミッタ陰極としての可能性を報告する。

### 2. 実験方法

13.56 MHzの高周波を用いた平行平板型のRIE装置を用いた<sup>5)</sup>。エッチング条件は表1のとおりである。また、エッチングに用いた試料はIbダイヤモンド(100)とSi上の多結晶CVDダイヤモンドである。ダイヤモンドの成膜には、NIRIM-typeのマイクロ波プラズマCVD装置を用い、条件は表2のとおりである。エッチレートを測定するために、Alをマスク材料として用いた。

また、エミッション特性の評価には、バックグラウンド圧力が $10^{-7}$  Torrの真空装置内で直径0.5mm $\phi$ のタングステン棒と試料の間(距離0.1 mm)に電圧を1000 Vまで印加して測定した。

### 3. 実験結果、考察

図1にダイヤモンドIb(100)とAlのエッチレートおよびエッチレート比(選択比)の $\text{CF}_4/\text{O}_2$ 依存性を示す。

$\text{CF}_4/\text{O}_2 = 0.1 \sim 0.2$ で1.4  $\mu\text{m/h}$ という高いダイヤモンドのエッチレートとダイヤモンド/Alの高い選択比(15~20)が得られた。図2は代表的な $\text{CF}_4/\text{O}_2$ 比でエッチングを行った試料の表面モルフォロジ

表1 RIE条件

$\text{O}_2$ : 40 SCCM, $\text{CF}_4$ : 0~40 SCCM
50 mTorr
100~500 W
276 K

表2 CVD条件

n形 Si (100)
$\text{CF}_4$ (1%)/ $\text{H}_2$
40 Torr
$\text{B}_2\text{H}_6$ ( $\text{B}_2\text{H}_6/\text{CH}_4 = 5\,000$ ppm)
970 $^{\circ}\text{C}$
400 W
4 h

ーと試料断面の模式図である。 $\text{O}_2$ のみのエッチングでは、表面が大きく荒れて、かつ、サイドエッチングが進行して、断面は台形状になっていることがわかる。一方、 $\text{CF}_4/\text{O}_2 = 1$ では、エッチング面は平坦であるが、ダイヤモンド/Alのエッチレートの選択比が悪かった。そのため、Alのマスクがダメージを受けて、Alマスク除去後のマスク下面にあったダイヤモンドが一部エッチングされて表面が荒れてしまった。 $\text{CF}_4/\text{O}_2 = 0.125$ では、エッチング面が平坦のみならず、ダイヤモンド/Alの選択比が高く、サイドエッチングも最小限であることがわかった。この $\text{CF}_4/\text{O}_2$ 比でRFパワーを500Wまで上げたところ、2.7  $\mu\text{m/h}$ という、表面平坦性を維持した状態ではこれまで報告されている最も高いエッチレートを得ることができた。

多結晶CVDダイヤモンドにおいても、 $\text{CF}_4/\text{O}_2 = 0.125\%$ の条件でエッチングを行うと、エッチング面はもとの結晶粒の形を維持しており、エッチングが面方位にあまり依存しないで、等方的に進行し

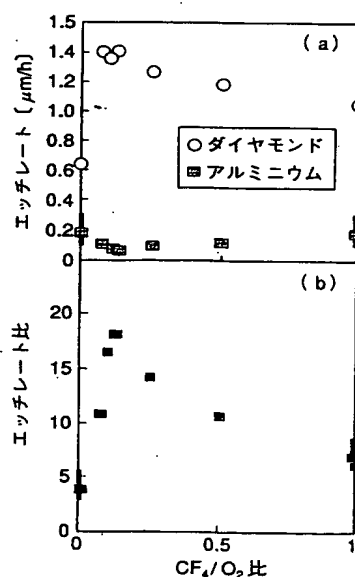


図1 ダイヤモンドIb(100)とAlのエッチレートおよびエッチレート比(選択比)の $\text{CF}_4/\text{O}_2$ 依存性

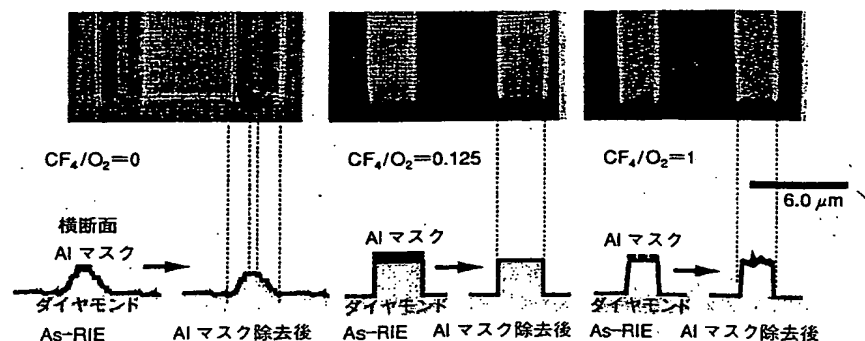


図2 代表的な $\text{CF}_4/\text{O}_2$ 比でエッチングを行った試料の表面モルフォロジーのSEM像と試料断面の模式図

ていることがわかった。しかしながら、 $\text{CF}_4$ を用いずに、 $\text{O}_2$ のみでAlマスクを用いず多結晶ダイヤモンドのエッチングを行うと、図3に示すように特異な表面形態を示した。しかし、図4からわかるように、エッチング前後でラマンスペクトルはあまり変化せず、エッチング後の試料はその特異な構造にもかかわらず、依然としてダイヤモンドであった。Si基材からの高さが約300 nmで幅が10~50 nmのコラム状のダイヤモンドが無数に形成されている。このようにダイヤモンド膜がすき間が多い構造になっているため、ポーラスダイヤモンドと名づけた。Siにおいては同様の構造をtextured Siと呼んでいるが<sup>7)</sup>、texturedダイヤモンドはヘテロエピタキシャルダイヤモンドを意味する言葉としてすでに定着しているため、ポーラスダイヤモンドと呼ぶことにした。

無機材質研究所から、マイクロ波プラズマによる粒界のエッチングによる針状ダイヤモンドについて報告があるが<sup>7)</sup>、それとは異なりポーラスダイヤモンドは、粒界だけではなく、粒内も粒界と同じ程度エッチングされているため、ナノメータスケールとなっている。マイクロ波プラズマにはない、RIEプラズマ中の高エネルギーイオン（自己バイアス300~400 V）の影響で、多結晶の結晶粒内の欠陥に起因する選択的なエッチングが局所的に進行したためと推察できる。図2に示すように単結晶では、欠陥が少ないために図3の多結晶の場合のようなポーラス化は進行しないと考えられる。

図5(a), (b)は、ボロンドープas-grownダイヤモンドとボロンドープポーラスダイヤモンドのエミッション特性およびそのFNプロット(Fowler-Nordheim Plot)である。as-grownダイヤモンドの平均しきい値電圧が約800 V ( $8\text{ V}/\mu\text{m}$ )であるのに対して、ポーラスダイヤモンドでは約300 V ( $3\text{ V}/\mu\text{m}$ )という低い値であった。FNプロットが必ずしも直線にならない理由としては、電界強度が上がるに従って、エミッションに寄与する

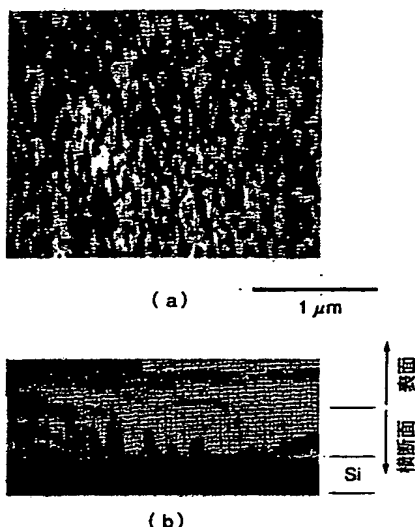


図3 多結晶CVD膜の酸素RIE後の表面モルフォロジーのSEM像  
(a) 45°斜め観察、(b) 85°斜め観察

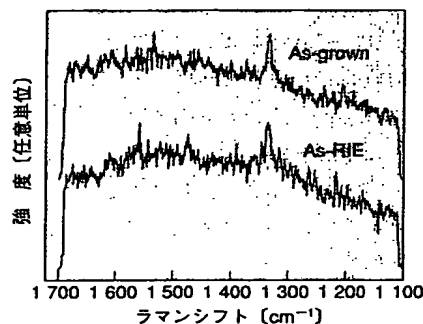


図4 多結晶CVD膜の酸素RIE前後のラマンスペクトル

ダイヤモンドの微小コラムの位置と数が変わってくるためと考えられる<sup>9)</sup>。

#### 4. 結論

$\text{CF}_4/\text{O}_2$ 比の最適値で、表面平坦性を維持したまま高速エッチングができた。本方法を用いることで、電子デバイス開発、ならびにダイヤモンドのマイクロマシンなどの開発を加速できると考えられる。 $\text{O}_2$ -RIEにより、ポーラスダイヤモンドを作製して、フィールドエミッション特性を評価したところ、低いしきい値電圧を得ることができた。ダイヤモンドのエミッタ開発には、純粋なダイヤモンドの物性を探求するとともに、以上のような表面改質膜、さらには複合膜についても今後さらに検討が必要と考える。

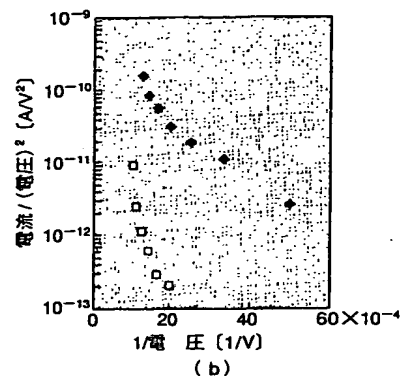
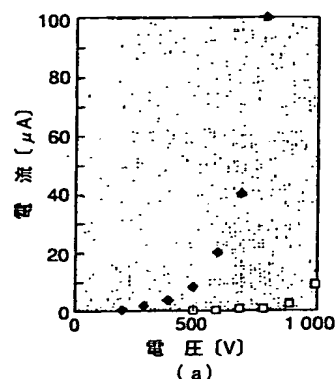


図5 ボロンドープas-grownダイヤモンド(□)とボロンドープポーラスダイヤモンド(◆)の(a)エミッション特性および(b)そのFNプロット(Fowler-Nordheim plot)

#### 参考文献

- 1) H. Shiomi and Y. Kumazawa : Diamond Films and Technology, 6, p. 95 (1996)
- 2) F. J. Himpsel, J. A. Knapp, J. A. Van Vechten and D. E. Eastman : Phys. Rev. B, 20, p. 624 (1979)
- 3) 例えば、平木昭夫、伊藤利通、八田章光：応用物理, 66, p. 235 (1997)
- 4) N. N. Efremow, M. W. Geis, D. C. Flanders, G. A. Lincoln and N. P. Economou : J. Vac. Sci. Technol. B, 3, p. 416 (1985)
- 5) S. Shikata, Y. Nishibayashi, T. Tomikawa, N. Toda and N. Fujimori : 2nd Int. Conf. on the Applications of Diamond Films and Related Materials, p. 377, MYU, Tokyo (1993)
- 6) S. A. Grot, G. S. Gildenblat and A. R. Badzian : IEEE Electron Device Lett., 13, p. 462 (1992)
- 7) H. B. Pogge, J. A. Bondur and P. J. Burkhardt : J. Electrochem. Soc., 130, p. 1592 (1983)
- 8) C. Hata, M. Kamo and Y. Sato : NEW DIAMOND, No.5, p. 12 (1989)
- 9) C. Y. Kwok, A. Williams, M. Gross, E. Gauja and S. O. Kong : IEEE Electron Device Lett., 15, p. 513 (1994)

執筆者連絡先

塩見 弘  
住友電気工業(株)伊丹研究所  
〒664 兵庫県伊丹市昆陽北1-1-1